UEBER DIE EINWIRKUNG VON CHLORKOHLENSÄUREÄTHER AUF PHENYL- UND DIPHENYLSULFOHARNSTOFF.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT LEIPZIG

VORGELEGT

VON

MAX SEIDEL.

LEIPZIG,
DRUCK VON METZGER & WITTIG.
1885.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Universitäts-Laboratorium zu Leipzig ausgeführt und zwar in der Zeit vom Sommersemester 1884 bis Sommersemester 1885.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. E. von Meyer, an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen für die reichliche Unterstützung und Förderung, welche er mir nicht allein bei Ausführung dieser Arbeit, sondern auch während meiner ganzen Studienzeit zu Theil werden liess.

Chlorkohlensäureäther wirkt auf die Harnstoffe in der Weise ein, dass ein Amidwasserstoffatom derselben durch „Carboxäthyl“ substituirt wird, und die Aether der sogenannten Allophansäure entstehen. Um zu prüfen, ob die Abkömmlinge des Sulfoharnstoffs durch obiges Agens in analoger Weise verändert werden, habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. E. v. Meyer die in Folgendem mitgetheilten Versuche angestellt.

Da für manche Abkömmlinge des Sulfoharnstoffs eine andere Constitution angenommen wird, als die diesem selbst, sowie dem Harnstoff zugeschriebene, so schien es von Interesse, auch diese Frage in Bezug auf die Carboxäthylderivate der Sulfoharnstoffe in's Auge zu fassen.

Das Produkt der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Sulfoharnstoff selbst ist eine äusserst leicht zersetzliche ölige Verbindung, weshalb ich davon abstand, dieselbe näher zu studiren. In der Erwartung, dass die Derivate des Sulfoharnstoffs beständigere Verbindungen liefern werden, richtete sich die Untersuchung auf Phenyl- und Diphenylsulfoharnstoff.

I. Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Diphenylsulfoharnstoff.

Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff, geschwefelter Diphenylallophansäureäther,

$$CS\begin{cases} N.COOC_2H_5.C_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{cases}.$$

Sorgfältig getrockneter Diphenylsulfoharnstoff wurde bei Wasserbadtemperatur mit überschüssigem Chlorkohlensäureäther erwärmt. Die Krystallmasse löste sich nach kurzer Zeit unter Entwickelung reichlicher Mengen Salzsäuregas. Gleichzeitig traten Kohlensäure und Chloräthyl auf, welche beiden Gase als Zersetzungsprodukte des im Ueberschuss vorhandenen Chlorkohlensäureäthers zu betrachten sind. Nach beendeter Gasentwicklung und Verjagen des noch unzersetzt gebliebenen Chlorkohlensäureäthers wurde die gelbe zähe Masse in heissem absolutem Alkohol gelöst, aus welcher Lösung sich alsbald harte, gut ausgebildete Prismen von gelber Farbe ausschieden. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren und Behandeln mit Knochenkohle wurde die Verbindung in rein weissen Krystallen erhalten, welche bei 95° schmolzen.

Angewandt wurden 40 Grm. Diphenylsulfoharnstoff und 25 Grm. Chlorkohlensäureäther. Die Ausbeute an reinem Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff betrug 13 Grm., also ca. 25 % der berechneten Menge.

Analyse dieser Verbindung:

I. 0,3780 Grm. der bei 50° getrockneten Verbindung gaben 0,8955 Grm. CO_2 = 0,2442 Grm. C = 64,31 % C und 0,1906 Grm. H_2O = 0,0212 Grm. H, entsprechend 5,61 % H.

II. 0,3095 Grm. derselben gaben bei 745 Mm. Druck und 14° 25,0 Ccm. N = 0,028825 Grm. N, entsprechend 9,31 % N.

III. 0,3263 Grm. derselben gaben, mit Soda und chlorsaurem Kali geglüht, 0,2475 Grm. $BaSO_4$ = 0,0339 Grm. S = 10,39 % S.

Formel: $CS\begin{cases}NCOOC_2H_5\,C_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases}$	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
$C_{16} = 192$	64,00 % C	64,31	—	—
$H_{16} = 16$	5,33 „ H	5,61	—	—
$N_2 = 28$	9,33 „ N	—	9,31	—
$S_1 = 32$	10,67 „ S	—	—	10,39
$O_2 = 32$	10,67 „ O	—	—	—
300	100,00			

Die Verbrennungen wurden mit Kupferoxyd und vorgelegtem chromsaurem Blei ausgeführt.

Wie aus obigen Zahlen ersichtlich, ist die erhaltene Verbindung als Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff oder geschwefelter Diphenylallophansäureäther zu betrachten. Die Reaction erfolgt demnach im Sinne der Gleichung:

$$CS\begin{cases}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases} + CO\begin{cases}OC_2H_5\\Cl\end{cases} = CS\begin{cases}NCOOC_2H_5.C_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases} + HCl.$$

Der Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff ist unlöslich in Wasser, löst sich dagegen leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig.

Chemisches Verhalten des Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoffs.

Die alkoholische Lösung des Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoffs giebt mit verschiedenen Metallsalzen Fällungen, so mit Platinchlorid einen gelben, mit Silbernitrat aber einen weissen flockigen Niederschlag von der Zusammensetzung:

$$CS\begin{cases}NCOOC_2H_5.C_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases}.AgNO_3.$$

Die mit dieser Verbindung angestellten Silberbestimmungen ergaben stets einen zu hohen Silbergehalt, was seinen Grund darin hatte, dass bei der Fällung ein Theil der Verbindung entschwefelt wurde, und dem Niederschlage somit Spuren von Schwefelsilber beigemengt waren. Möglichst vermieden kann die Bildung von Schwefelsilber werden, wenn man stark verdünnte, kalte Lösungen sowohl von der Carboxäthylverbindung, als auch von Silbernitrat anwendet

und Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff im Ueberschuss behält. Der Niederschlag wird zur Entfernung der überschüssigen Carboxäthylverbindung mit Alkohol gewaschen.

Dass es nicht vollständig gelang, die Bildung von Schwefelsilber zu verhindern, geht aus dem zu hohen Gehalte an Silber und dem zu niedrigen Stickstoffgehalte, den die beifolgenden Analysen ergaben, hervor.

Analyse der Silberverbindung:

I. 0,2585 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung gaben bei 17° und 747 Mm. Bar. 18,8 Ccm. N = 0,021439 Grm. N, entsprechend 8,29 % N.

II. 0,3417 Grm. derselben Substanz hinterliessen nach dem Glühen im Porzellantiegel 0,0831 Grm. Ag = 24,3 % Ag. Nach dem Glühen im Wasserstoffstrome hinterliessen sie 0,0808 Grm. Ag, entsprechend 23,64 % Ag.

III. 0,3574 Grm. derselben hinterliessen, auf dieselbe Weise behandelt, 0,0841 Grm. Ag, entsprechend 23,53 % Ag.

Formel: $CS\begin{cases}NHC_6H_5\\NCOOC_2H_5.C_6H_5\end{cases}.AgNO_3$		Berechnet.	Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_{16} =	192	40,85 % C	—	—	—
H_{16} =	16	3,40 „ H	—	—	—
N_3 =	42	8,94 „ N	8,29	—	—
S_1 =	32	6,80 „ S	—	—	—
Ag_1 =	108	22,98 „ Ag	—	23,64	23,53
O_5 =	80	17,03 „ O	—	—	—
	470	100,00			

Dieser Versuch zeigt, dass das letzte, typische Wasserstoffatom des Carboxäthydiphenylsulfoharnstoffs nicht durch Metalle vertretbar ist.

Kali oder Natronlauge wirken derart auf Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff ein, dass unter Abspaltung von „Carboxäthyl“ Diphenylsulfoharnstoff regenerirt wird.

Verhalten des Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoffs gegen Ammoniak und Anilin.

Erhitzt man Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff mit wässrigem Ammoniak längere Zeit im Rohr auf 100°, so erhält man nicht, analog dem Verhalten des Allophansäureäthers

gegen Ammoniak, ein geschwefeltes Diphenylbiuret, sondern das Ammoniak führt eine tiefer gehende Zersetzung herbei, indem „Carboxäthyl“ mit „Phenyl“ austritt und Phenylthioharnstoff resultirt.

Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung versinnlichen:

$$CS\begin{cases} N.COOC_2H_5.C_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{cases} + NH_3 = CS\begin{cases} NHC_6H_5 \\ NH_2 \end{cases} + NHC_6H_5.COOC_2H_5.$$

Dass die erhaltene Verbindung in der That Phenylsulfoharnstoff war, zeigte zunächst der Schmelzpunkt des Körpers, der bei 154° lag, ferner aber die beifolgende Analyse desselben.

Analyse der erhaltenen Verbindung:

I. 0,3458 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung gaben 0,7062 Grm. CO_2 = 0,1926 Grm. C = 55,69 % C und 0,1730 Grm. H_2O = 0,0192 Grm. H = 5,55 % H.

II. 0,2288 Grm. derselben gaben 0,4664 Grm. CO_2 = 0,1272 Grm. C = 55,59 % C und 0,1209 Grm. H_2O = 0,0134 Grm. H = 5,85 % H.

III. 0,1419 Grm. derselben Substanz gaben bei 19° und 762 Mm. Druck 22,2 Ccm. N = 0,0255899 Grm. N, entsprechend 18,03 % N.

IV. 0,1321 Grm. derselben gaben bei 20° und 762 Mm. Bar. 20,8 Ccm. N = 0,02386 Grm. N = 18,06 % N.

Formel: $CS\begin{cases} NHC_6H_5 \\ NH_2 \end{cases}$		Berechnet.	Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
C_7	= 84	55,26 % C	55,69	55,59	—	—
H_8	= 8	5,26 „ H	5,55	5,85	—	—
N_2	= 28	18,42 „ N	—	—	18,03	18,06
S_1	= 32	21,06 „ S	—	—	—	—
	152	100,00				

Die Gegenwart von Schwefel wurde qualitativ nachgewiesen.

Da Ammoniak eine zu tief gehende Zersetzung der Carboxäthylverbindung bewirkte, so wurde versucht, ob Anilin substituirend auf dieselbe einwirkt und, wie anzunehmen war, ein Triphenylbiuret von der Zusammensetzung:

$$CS\begin{cases} N\,CONHC_6H_5 \\ C_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{cases}$$

bildet.

Auch dieser Versuch ergab nicht das erwartete Resultat, denn bei 100° im geschlossenen Rohre wirkt alkoholisches Anilin auf Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff nicht ein, bei 150° aber wird Diphenylsulfoharnstoff regenerirt nach der Gleichung:

$$CS\begin{cases} NCOOC_2H_5 . C_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{cases} + N\begin{cases} H_2 \\ C_6H_5 \end{cases} = CS\begin{cases} NHC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{cases} + NHC_6H_5 . COOC_2H_5 .$$

Wie aus diesen Versuchen ersichtlich ist, besitzt der Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff die Eigenschaft des Allophansäureäthers, mit Ammoniak oder Anilin Biuret zu bilden, nicht.

Einwirkung von Ammoniak bei Gegenwart von Quecksilberoxyd auf Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff.

In der Voraussetzung, dass sich das Schwefelatom des Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoffs leicht durch „Imid“ substituiren lassen werde und die Verbindung auf diese Weise in Carboxäthyldiphenylguanidin übergeführt werden könne, ist folgender Versuch angestellt worden.

Die alkoholische Lösung von Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff wurde mit stark alkoholischem Ammoniak und einem Ueberschusse von gefälltem Quecksilberoxyd bei Wasserbadtemperatur so lange digerirt, bis der Verbindung der Schwefel vollständig entzogen war. Aus der vom Schwefelquecksilber abfiltrirten, mit Knochenkohle entfärbten Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten sehr feine, gestreifte Prismen ab, welche zu Warzen aneinander gelagert waren und bei 129° schmolzen.

Angewandt wurden 12 Grm. Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff und 15 Grm. Quecksilberoxyd; die Ausbeute an der reinen Verbindung betrug ca. 7 Grm.

Wie die Analyse der erhaltenen Verbindung ergab, hatte sich jedoch nicht das vermuthete Carboxäthyldiphenylguanidin gebildet, sondern die Quecksilberoxydverbindung eines Carboxäthyldiphenylharnstoffs von der Zusammensetzung:

$$\left(CO\begin{cases}NCOOC_2H_5\cdot C_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases}\right)_2.HgO.$$

Das Schwefelatom des Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoffs ist also durch den Sauerstoff des Quecksilberoxyds substituirt worden, und zu zwei Molekülen des entstandenen Carboxäthyldiphenylharnstoffs hat sich ein Molekül Quecksilberoxyd addirt. Die Reaction erfolgt demnach im Sinne der Gleichung:

$$2CS\begin{cases}N.COOC_2H_5\cdot C_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases}+3HgO$$

$$=\left(CO\begin{cases}NCOOC_2H_5\cdot C_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases}\right)_2.HgO+2HgS.$$

Analyse der Quecksilberoxydverbindung des Carboxäthyldiphenylharnstoffs:

I. 0,2091 Grm. der bei 80° getrockneten Verbindung gaben 0,3748 Grm. CO_2 = 0,1022 Grm. C, entsprechend 48,87 % C.

II. 0,2262 Grm. derselben gaben 0,4042 Grm. CO_2 = 0,1103 Grm. C = 48,76 % C.

Der Wasserstoffgehalt konnte nie genügend genau ermittelt werden, da stets Quecksilber in das Chlorcalciumrohr trat.

III. 0,2791 Grm. derselben Substanz gaben bei 19° und 760 Mm. Druck 17,4 Ccm. N = 0,02000304 Grm. N = 7,17 % N.

Quecksilber wurde qualitativ nachgewiesen.

Berechnet nach obiger Formel.		Gefunden.		
		I.	II.	III.
C_{32} = 384	48,98 % C	48,87	48,76	—
H_{32} = 32	4,08 „ H	—	—	—
N_4 = 56	7,14 „ N	—	—	7,17
Hg_1 = 200	25,51 „ Hg	—	—	—
O_7 = 112	14,29 „ O	—	—	—
784	100,00			

Behandelt man Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff auf analoge Weise mit Bleioxyd, so erhält man eine in feinen

Prismen krystallisirende Verbindung, welcher vermuthlich die Zusammensetzung:

$$\left(CO\begin{cases}NCOOC_2H_5 \cdot C_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases}\right)_2 . PbO$$

zukommt.

Bleisuperoxyd aber regenerirt Diphenylsulfoharnstoff, indem „Carboxäthyl“ wahrscheinlich zu Kohlensäure und Wasser oxydirt wird.

Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf obige Quecksilberoxydverbindung.

Da das Quecksilberoxyd sich mit dem Carboxäthyldiphenylharnstoff verbunden hatte, so war anzunehmen, dass man es leicht durch Schwefelwasserstoff aus der Verbindung werde ausscheiden können. Man würde dann einen schwefelfreien Carboxyäthyldiphenylharnstoff erhalten.

Zu diesem Zwecke wurde in eine stark verdünnte, absolut alkoholische Lösung der betreffenden Quecksilberverbindung Schwefelwasserstoff geleitet. Die Abscheidung von Schwefelquecksilber begann augenblicklich. Nachdem alles Quecksilber gefällt war, wurde vom Schwefelquecksilber abfiltrirt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Nach dem Erkalten der Lösung schieden sich feine Prismen aus, welche den Habitus der Krystalle des Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoffs zeigten und deren Schmelzpunkt bei 95° lag, also genau mit dem der genannten Verbindung übereinstimmte. Wie die unten angeführten Analysen der Verbindung zeigen, hatte sich in der That Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff zurückgebildet.

Die Reaction lässt sich durch folgende Gleichung versinnlichen:

$$\left(CO\begin{cases}NCOOC_2H_5 \cdot C_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases}\right)_2 . HgO + 3H_2S$$

$$= 2CS\begin{cases}NCOOC_2H_5 \cdot C_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases} + HgS + 3H_2O.$$

Diese Reaction ist um so bemerkenswerther, als es nicht allein gelungen ist, den Schwefel des Carboxäthyldiphenyl-

sulfoharnstoffs durch Sauerstoff zu substituiren, sondern auch umgekehrt, den Sauerstoff des Carboxäthyldiphenylharnstoffs durch Schwefel zu ersetzen.

Analyse der erhaltenen Verbindung:

I. 0,2851 Grm. der bei 50° getrockneten Verbindung gaben bei 18° und 747 Mm. Druck 23,6 Ccm. N = 0,0267836 Grm. N, entsprech. 9,39 % N.

II. 0,2742 Grm. derselben gaben 0,6464 Grm. CO_2 = 0,1763 Grm. C = 64,29 % C.

III. 0,2579 Grm. derselben gaben 0,6065 Grm. CO_2 = 0,1654 Grm. C = 64,12 % C und 0,1345 Grm. H_2O = 0,01494 Grm. H = 5,79 % H.

Formel:	Berechnet.	Gefunden.		
$CS\begin{cases}NCOOC_2H_5 . C_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases}$		I.	II.	III.
C_{16} = 192	64,00 % C	—	64,29	64,12
H_{16} = 16	5,33 „ H	—	—	5,79
N_2 = 28	9,33 „ N	9,39	—	—
S_1 = 32	10,67 „ S	—	—	—
O_2 = 32	10,67 „ O	—	—	—
300	100,00			

Die Gegenwart von Schwefel wurde qualitativ nachgewiesen.

Einwirkung von Salzsäuregas auf Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff.

Ueber fein gepulverten Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff, welcher sich in einer Retorte befand, die mit aufsteigendem Kühler verbunden war, wurde ein Strom trocknen Salzsäuregases geleitet. In der Kälte fand keine Reaction statt, steigert man aber die Temperatur bis zum Schmelzen der Verbindung, so entwickelt sich reichlich Kohlensäure und Chloräthyl. Erwärmt man noch höher, so treten in der Retorte starke weisse Nebel auf, welche sich im Halse derselben verdichten und als salzsaures Anilin erkannt wurden, während sich in der Retorte selbst Diphenylsulfoharnstoff und Phenylsenföl vorfanden.

Die Reaction erfolgt demnach in der Weise, dass zunächst aus dem Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff unter Abspaltung von „Carboxäthyl“ resp. dessen Zersetzungsprodukten

Diphenylsulfoharnstoff regenerirt wird. Dieser aber zerlegt sich bei höherer Temperatur in Anilin und Phenylsenföl.

Die folgenden Gleichungen mögen den Vorgang versinnlichen:

$$CS\begin{cases}NCOOC_2H_5.C_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases} + HCl = CS\begin{cases}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases} + CO_2 + C_2H_5Cl.$$

$$CS\begin{cases}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases} + HCl = N\begin{cases}CS\\C_6H_5\end{cases} + NH_2C_6H_5.HCl.$$

Erwärmt man Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff mit Schwefelsäure, so erleidet er eine analoge Zersetzung; auch hier wurde das entsprechende Anilinsalz, sowie das Vorhandensein von Phenylsenföl nachgewiesen.

Nun blieb noch die Frage zu lösen übrig, ob sich das letzte, noch unsubstituirte Wasserstoffatom des Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoffs durch irgend welche Atomgruppe vertreten lässt. Am geeignetsten hierzu schien das stark negative Acetyl des Acetylchlorids zu sein.

Alle Versuche, die in dieser Richtung angestellt wurden, ergaben jedoch keine Resultate, so dass man annehmen muss, dass das letzte Wasserstoffatom des Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoffs überhaupt nicht direct vertretbar ist.

II. Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Phenylsulfoharnstoff.

Carboxäthylphenylsulfoharnstoff: $CS\begin{cases}NHC_6H_5\\NHCOOC_2H_5\end{cases}$.

Chlorkohlensäureäther wirkt auf Phenylsulfoharnstoff genau in derselben Weise und unter denselben Bedingungen ein, wie auf Diphenylsulfoharnstoff. Bei der Reaction, welche im Wasserbade vor sich geht, treten auch hier reichliche Mengen von Salzsäuregas auf, sowie Kohlensäure und Chloräthyl: die Zersetzungsprodukte des überschüssigen Chlorkohlensäureäthers. Das Endprodukt der Reaction, der Carboxäthylphenylsulfoharnstoff, ist eine gelbe ölige Masse, welche nach langem Stehen unter dem Exsiccator allmählich krystallinisch erstarrt. Obgleich ich einen Theil dieses Oels sechs Monate lang stehen liess, war es doch nur theilweise

erstarrt, und diese Krystalle konnten nicht zur Analyse verwandt werden, da es nicht gelang, sie von dem anhaftenden Oele zu befreien. Ich versuchte durch Waschen mit warmem absolutem Alkohol und Benzol die ölige Masse zu entfernen, doch auch dies gelang nicht, da sich der Carboxäthylphenylsulfoharnstoff schon bei gelinder Wärme und Gegenwart dieser Lösungsmittel derart zerlegt, dass Phenylsulfoharnstoff regenerirt wird.

Die Bildung des Carboxäthylphenylsulfoharnstoffs lässt sich durch folgende Gleichung versinnlichen:

$$CS\begin{cases}NHC_6H_5\\NH_2\end{cases} + CO\begin{cases}OC_2H_5\\Cl\end{cases} = CS\begin{cases}NHC_6H_5\\NHCOOC_2H_5\end{cases} + HCl.$$

Analyse dieser Verbindung:

I. 0,3676 Grm. des Oels gaben 0,7134 Grm. CO_2 = 0,1945 Grm. C = 52,91 % C und 0,2071 Grm. H_2O = 0,02301 Grm. H = 6,25 % H.

II. 0,2088 Grm. desselben gaben bei 16° und 757 Mm. Bar. 23,4 Ccm. N, entsprechend 13,0 % N.

Formel: $CS\begin{cases}NHC_6H_5\\NHCOOC_2H_5\end{cases}$

		Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
C_{10}	= 120	53,57 % C	52,91	—
H_{12}	= 12	5,35 „ H	6,25	—
N_2	= 28	12,50 „ N	—	13,0
S_1	= 32	14,29 „ S	—	—
O_2	= 32	14,29 „ O	—	—
	224	100,00		

Der Gehalt der Verbindung an Schwefel wurde qualitativ nachgewiesen.

Die Verbrennungen wurden unter Benutzung eines Schiffchens ausgeführt. Die nicht völlig genauen Resultate rühren daher, weil es, wie oben angegeben wurde, nicht gelang, die Verbindung genügend zu reinigen.

Die Frage drängt sich auf, welches Wasserstoffatom des Phenylsulfoharnstoffs bei der Entstehung obiger Verbindung durch „Carboxäthyl“ substituirt ist.

Durch Reactionen die Constitution des Carboxäthylphenylsulfoharnstoffs zu bestimmen, scheitert an der Unbeständigkeit dieser Verbindung.

Bei Gelegenheit der Darstellung von Acetylphenylsulfoharnstoff und Benzoyläthylsulfoharnstoff hat Miquel[1]) nachgewiesen, dass die negativen Säureradicale die Wasserstoffatome des noch nicht durch Alkyle substituirten Amids der Harnstoffe ersetzen. Hieraus glaube ich schliessen zu dürfen, dass auch das negative „Carboxäthyl“ ein Wasserstoffatom des Amids im Phenylsulfoharnstoff substituirt, und dass dem Carboxäthylphenylsulfoharnstoff die durch die Formel:

$$CS\begin{cases} NHC_6H_5 \\ NH.COOC_2H_5 \end{cases}$$

ausgedrückte Zusammensetzung zukommt.

Einwirkung von Acetylchlorid auf Carboxäthylphenylsulfoharnstoff.

Carboxäthylphenylsulfoharnstoff wurde mit überschüssigem Acetylchlorid am Rückflusskühler bei einer Temperatur von 50° – 60° erwärmt. Die Carboxäthylverbindung löste sich nach kurzer Zeit vollkommen unter Entwicklung von Kohlensäure und Chloräthyl. Nach dem Erkalten schied sich aus der Lösung eine rothgelb gefärbte Krystallmasse aus, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Knochenkohle rein weiss erhalten wurde.

Die erhaltene Verbindung krystallisirt in schönen irisirenden Blättchen von 169°—170° Schmelztemperatur. Der ganze Habitus der Krystalle, ihr Schmelzpunkt, vor Allem eine Stickstoffbestimmung der Verbindung liessen keinen Zweifel an der Identität der erhaltenen Verbindung mit dem Acetylphenylsulfoharnstoff zu.

Stickstoffbestimmung der Verbindung:

0,3479 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung gaben bei 16° und 741 Mm. Druck 45,0 Ccm. N = 0,0511335 Grm. N, entsprechend 14,69 % N.

Berechnet für $CS\begin{cases} NHC_6H_5 \\ NHC_2H_3O \end{cases}$, ergiebt 14,43 % N.

[1]) Ann. chim. phys. [5] **11**, 317 u. 320.

Wie dieser Versuch zeigt, ist das negative Carboxäthyl durch Acetyl verdrängt worden.

Wollte man annehmen, dass sich zunächst ein Acetylcarboxäthylphenylsulfoharnstoff gebildet habe, dass aber durch die hierbei frei werdende Salzsäure das Carboxäthyl abgeschieden worden sei, so würde wahrscheinlich eine dem Miquel'schen Acetylphenylsulfoharnstoff isomere Verbindung entstanden sein, was jedoch nicht der Fall ist.

Um zu prüfen, ob sich die ungeschwefelten Allophansäureäther in gleicher Weise gegen Acetylchlorid verhalten, wie der Carboxäthylphenylsulfoharnstoff, wurde der folgende Versuch angestellt.

Einwirkung von Acetylchlorid auf Allophansäureäther.

Acetylallophansäureäther: $CO\begin{cases} NHCOOC_2H_5 \\ NHC_2H_3O \end{cases}$.

Bei Wasserbadtemperatur am Rückflusskühler wirkt Acetylchlorid auf Allophansäureäther nicht ein, erwärmt man ihn aber einige Stunden lang mit dem Chlorid im geschlossenen Rohre auf 80° bis 100°, so erfolgt die Reaction. Beim Oeffnen des Rohres entweichen reichliche Mengen Salzsäuregas. Der krystallinisch erstarrte Rohrinhalt wurde auf ein Filter gebracht und mit kaltem absolutem Alkohol gewaschen, um ihn von dem überschüssigen Acetylchlorid zu befreien. Nach einmaligem Umkrystallisiren war die Verbindung vollkommen rein und stellte weisse, stark verfilzte, seideglänzende Nadeln dar, welche bei 107° schmolzen.

Analyse der erhaltenen Verbindung:

I. 0,1305 Grm. der bei 70° getrockneten Verbindung gaben 0,1976 Grm. CO_2 = 0,05390 Grm. C = 41,30 % C und 0,0722 Grm. H_2O = 0,008025 Grm. H = 6,15 % H.

II. 0,1276 Grm. derselben gaben bei 20° und 760 Mm. Bar. 18,2 Ccm. Stickstoff = 0,02082262 Grm. N, entsprechend 16,3 % N.

III. 0,2857 Grm. derselben gaben 0,4315 Grm. CO_2 = 0,1177 Grm. C = 41,19 % C und 0,1558 Grm. H_2O = 0,01731 Grm. H = 6,06 % H.

Formel:		Berechnet.	Gefunden.		
			I.	II.	III.
$CO\begin{cases}NHCOOC_2H_5\\NHC_2H_3O\end{cases}$					
C_6 = 72		41,38 % C	41,30	—	41,19
H_{10} = 10		5,75 „ H	6,15	—	6,06
N_2 = 28		16,09 „ N	—	16,3	—
O_4 = 64		36,78 „ O	—	—	—
174		100,00			

Wie diese Werthe zeigen, ist die Verbindung als Acetylallophansäureäther anzusprechen. Bei dem Allophansäureäther findet demnach eine Verdrängung des Carboxäthyls durch Acetyl nicht statt. Der Acetylallophansäureäther ist leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Benzol und Aether; seine Bildung erfolgt im Sinne der Gleichung:

$$CO\begin{cases}NHCOOC_2H_5\\NH_2\end{cases} + C_2H_3O.Cl = CO\begin{cases}NHCOOC_2H_5\\NHC_2H_3O\end{cases} + HCl.$$

Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Acetylphenylsulfoharnstoff.

Iso-Carboxäthylphenylsulfoharnstoff:

$$CS\begin{cases}N.COOC_2H_5.C_6H_5\\NH_2\end{cases}.$$

Ausser dem Carboxäthylphenylsulfoharnstoff (s. oben) ist noch eine zweite, diesem isomere Carboxäthylverbindung des Phenylsulfoharnstoffs möglich, welche durch Substitution des im Anilid enthaltenen Wasserstoffatoms entstehen kann.

Auf directem Wege diesen Iso-Carboxäthylphenylsulfoharnstoff zu erhalten, ist nicht möglich, da sich auf diese Weise nur die oben beschriebene Verbindung bildet. Merkwürdigerweise gelangte ich zum Ziele dadurch, dass ich Chlorkohlensäureäther auf Acetylphenylsulfoharnstoff einwirken liess. Sorgfältig getrockneter Acetylphenylsulfoharnstoff wurde mit überschüssigem Chlorkohlensäureäther am Rückflusskühler bei Wasserbadtemperatur erwärmt. Nach kurzer Zeit begann sich der Acetylphenylsulfoharnstoff zu einer rothbraun gefärbten Flüssigkeit zu lösen, wobei ein intensiver Geruch nach Acetylchlorid auftrat. Nachdem sich die Krystallmasse vollständig gelöst hatte, wurde der über-

schüssige Chlorkohlensäureäther abdestillirt. Nach dem Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einer gelb gefärbten, aus monoklinen Tafeln bestehenden Krystallmasse. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Knochenkohle wurde die Verbindung rein weiss erhalten und zeigte den Schmelzpunkt 127°.

Angewandt wurden 10 Grm. Acetylphenylsulfoharnstoff und 11 Grm. Chlorkohlensäureäther; die Ausbeute an der Verbindung betrug circa 8 Grm.

Analyse der erhaltenen Verbindung:

I. 0,3760 Grm. der bei 80° getrockneten Verbindung gaben 0,7418 Grm. CO_2 = 0,2023 Grm. C = 53,80 % C und 0,1847 Grm. H_2O = 0,02052 Grm. H = 5,46 % H.

II. 0,1101 Grm. derselben gaben bei 17° und 755 Mm. Druck 12,2 Ccm. N = 0,01406 Grm. N = 12,77 % N.

III. 0,4221 Grm. derselben lieferten bei 22° und 762 Mm. Bar. 46,8 Ccm. N = 0,05316812 Grm. N, entsprechend 12,59 % N.

Der Gehalt der Verbindung an Schwefel wurde qualitativ nachgewiesen.

Formel: $CS\begin{cases}NCOOC_2H_5.C_6H_5\\NH_2\end{cases}$		Berechnet.	Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_{10} =	120	53,57 % C	53,80	—	—
H_{12} =	12	5,35 „ H	5,46	—	—
N_2 =	28	12,50 „ N	—	12,77	12,59
S_1 =	32	14,29 „ S	—	—	—
O_2 =	32	14,29 „ O	—	—	—
	224	100,00			

Wie aus diesen Zahlen ersichtlich, ist die Verbindung ein Carboxäthylphenylsulfoharnstoff, welchen ich von der oben beschriebenen Verbindung durch die Bezeichnung Iso- unterscheiden will.

Die Entstehung des Iso-Carboxäthylphenylsulfoharnstoffs lässt sich so erklären, dass sich zunächst Carboxäthylacetylphenylsulfoharnstoff gebildet hat, dass aber durch die hierbei frei werdende Salzsäure das Acetyl aus der Verbindung ausgeschieden wird und Iso-Carboxäthylphenylsulfoharnstoff resultirt. Der Vorgang kann durch folgende Gleichungen versinnlicht werden:

$$CS\begin{cases}NH\,C_6H_5\\NH.C_2H_3O\end{cases}+CO\begin{cases}OC_2H_5\\Cl\end{cases}=CS\begin{cases}N.COOC_2H_5.C_6H_5\\NH.C_2H_3O\end{cases}+HCl,$$

$$CS\begin{cases}N.COOC_2H_5.C_6H_5\\NH.C_2H_3O\end{cases}+HCl=CS\begin{cases}N.COOC_2H_5.C_6H_5\\NH_2\end{cases}+C_2H_3OCl.$$

Um das sich bildende Acetylchlorid nachzuweisen, wurde der Versuch ein zweites Mal in einer Retorte, welche mit absteigendem Kühler verbunden war, ausgeführt. Es gelang in der That, Acetylchlorid in den zwischen 50° und 60° übergehenden Antheilen nachzuweisen.

Die Verschiedenheit des Iso-Carboxäthylphenylsulfoharnstoffs von der gleich zusammengesetzten Verbindung tritt schon im äusseren Habitus beider Körper deutlich hervor.

Während ferner der Carboxäthylphenylsulfoharnstoff mit Leichtigkeit das Carboxäthyl abspaltet, gelingt dies bei der Iso-Verbindung erst durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak im geschlossenen Rohre bei 80° bis 100°. Es erfolgt hierbei jedoch nicht die Bildung von Sulfoharnstoff, wie man aus der Art der Einwirkung von Ammoniak auf Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff schliessen könnte, sondern Phenylsulfoharnstoff wird regenerirt.

Aus den vorstehend mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass die geschwefelten Carboxäthylharnstoffe sich in ihrem chemischen Verhalten von den analog zusammengesetzten Abkömmlingen des Allophansäureäthers unverkennbar unterscheiden.

Während die letzteren durch Behandeln mit Ammoniak und Aminen mit Leichtigkeit in Abkömmlinge des Biurets übergeführt werden können, gelingt dies bei den Carboxäthylsulfoharnstoffen nicht, da Ammoniak aus diesen Verbindungen das Carboxäthyl abspaltet. Dieser Vorgang lässt sich für die oben beschriebenen Carboxäthylderivate des Diphenyl- und Phenylsulfoharnstoffs durch folgende Gleichungen versinnlichen:

$$CS\begin{cases}NHC_6H_5\\NCOOC_2H_5.C_6H_5\end{cases} + NH_3 = CS\begin{cases}NHC_6H_5\\NH_2\end{cases} + N\begin{cases}HC_6H_5\\COOC_2H_5\end{cases}$$

und

$$CS\begin{cases}NH_2\\NCOOC_2H_5.C_6H_5\end{cases} + NH_3 = CS\begin{cases}NH_2\\NHC_6H_5\end{cases} + NH_2COOC_2H_5.$$

Wie aus der Art der Einwirkung von Ammoniak, sowie von Anilin auf diese beiden Carboxäthylverbindungen hervorgeht, steht das Schwefelatom in fester Verbindung mit dem Kohlenstoffatom des Harnstoffs.

Nach den Versuchen von Will[1]) über die Einwirkung von Jodmethyl auf Diphenylsulfoharnstoff könnte man vermuthen, die in Rede stehenden Carboxäthylverbindungen seien dem Methylderivat des Diphenylsulfoharnstoffs, resp. den Sulfhydantoïnen analog constituirt, derart, dass die Zusammensetzung dieser Körper durch die Formeln:

$$C(NC_6H_5)\begin{cases}NHC_6H_5\\SCOOC_2H_5\end{cases}$$

und

$$C(NH)\begin{cases}NHC_6H_5\\SCOOC_2H_5\end{cases}$$

ausgedrückt werde. Dieser Annahme widerspricht das Verhalten dieser Verbindungen gegen Ammoniak, Anilin, sowie das des Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoffs gegen Salzsäure auf das Schärfste.

Von Interesse ist die Beobachtung, dass das Carboxäthyl des Carboxäthylphenylsulfoharnstoffs durch „Acetyl“ verdrängt wird, dass aber auch umgekehrt Carboxäthyl die Eliminirung von Acetyl des Acetylphenylsulfoharnstoffs bewirkt. Solche Fälle der Verdrängung eines Atomcomplexes durch einen anderen und der Umkehrung dieses Vorganges sind im Bereich der organischen Chemie bislang meines Wissens nur selten beobachtet worden, sie dürften aber geeignet sein, die Aufmerksamkeit der Chemiker mehr als bisher zu fesseln.

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **14**, 1489.

VITA.

Ich, Erwin Richard Max Seidel, Sohn des königl. Brandversicherungs-Inspectors A. Seidel, wurde am 5. April 1863 in Kamenz geboren. Ich besuchte die Bürgerschulen zu Meissen, Lengenfeld i. V. und Auerbach i. V. bis Ostern 1876, alsdann das Realgymnasium zu Zwickau bis Ostern 1882. Nach bestandener Reifeprüfung widmete ich mich dem Studium der Chemie an der technischen Hochschule zu Dresden. Daselbst hörte ich die Vorlesungen der Herren Professoren Drude, Fuhrmann, Hartig, Hempel, Schmitt, Töpler und arbeitete im anorganisch-chemischen Laboratorium des Herrn Professor Hempel und im botanischen Laboratorium des Herrn Professor Drude. Von Ostern 1883 ab setzte ich meine Studien an der Universität Leipzig fort und hörte hier die Vorlesungen der Herren Professoren Credner, Hankel, Kolbe, von Meyer, Schenk, Weddige, G. Wiedemann, Wundt und Zirkel. Ich arbeitete während dieser Zeit im Laboratorium des Herrn Geh. Hofrath Prof. Dr. H. Kolbe.